

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-361712  
(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

B29C 47/14  
B29C 47/88  
B32B 27/30  
B60R 13/02  
C08F265/06  
C08J 5/18  
C08L 33/06  
C08L 33/14  
C08L 51/00  
// B29K 33:00  
B29L 7:00

(21)Application number : 2002-070140  
(22)Date of filing : 14.03.2002

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD  
(72)Inventor : KITAIKE YUKIO  
FUJII HIDEYUKI  
NAKAGAWA KAZUHIKO

(30)Priority

Priority number : 2001073996 Priority date : 15.03.2001 Priority country : JP

(54) ACRYLIC RESIN FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND LAMINATE USING THE ACRYLIC RESIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acrylic resin film having good matte appearance and having good printability reducing printing omission or the like when printing is applied to.

SOLUTION: The acrylic resin film is characterized in that 60° surface glossiness difference between both surfaces of the film is not less than 5% and the thickness of the film is not more than 300 µm. This acrylic resin film is manufactured by extruding an acrylic resin composition in a molten state and holding the extrudate between a mirror surface roll and a rubber roll or an embossed roll to form the same into a film. A laminate (a molded product having the acrylic resin film laminated to the surface thereof) is obtained by laminating the acrylic resin film on a substrate so that the surface having higher 60° surface glossiness of the acrylic resin film comes into contact with the substrate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-361712  
(P2002-361712A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
B 2 9 C 47/14		B 2 9 C 47/14	3 D 0 2 3
47/88		47/88	Z 4 F 0 7 1
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 F 1 0 0
B 6 0 R 13/02		B 6 0 R 13/02	B 4 F 2 0 7
C 0 8 F 265/06		C 0 8 F 265/06	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-70140 (P2002-70140)  
(22) 出願日 平成14年3月14日 (2002. 3. 14)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-73996 (P2001-73996)  
(32) 優先日 平成13年3月15日 (2001. 3. 15)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006035  
三菱レイヨン株式会社  
東京都港区港南一丁目6番41号  
(72) 発明者 北池 幸雄  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内  
(72) 発明者 藤井 秀幸  
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ  
ン株式会社大竹事業所内  
(74) 代理人 100088328  
弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル樹脂フィルム、その製造方法、およびこれを用いた積層体

(57) 【要約】

【課題】 良好な艶消し外観を有し、かつ印刷を施した際の印刷抜けが少ないなど良好な印刷性を有するアクリル樹脂フィルムを提供する。

【解決手段】 フィルム表裏の60°表面光沢度差が5%以上であり、300μm以下の厚みを有するアクリル樹脂フィルム；このアクリル樹脂フィルムを製造する為にアクリル樹脂組成物を溶融押出し後、鏡面ロールと、ゴムロールまたはシボ入りロールとで挟持して製膜する製造方法；およびこのアクリル樹脂フィルムの60°表面光沢度が高い方の面を接するようにして基材上に積層して成る積層体（表面にそのフィルムを積層した成形品）。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルム表裏の60°表面光沢度の差が5%以上であり、300 $\mu$ m以下の厚みを有するアクリル樹脂フィルム。

【請求項2】 少なくとも一方のフィルム面の60°表面光沢度が50%以下である請求項1記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項3】 以下に示す熱変形温度が60～115℃の範囲内にあるアクリル樹脂組成物(A)を構成成分とする請求項1記載のアクリル樹脂フィルム。

アクリル樹脂組成物(A)

以下に示すゴム含有重合体(A-1)5.5～99.9質量部、および、メタクリル酸アルキルエステルを主成分として得た熱可塑性重合体(A-2)0.1～94.5質量部〔成分(A-1)および成分(A-2)の合計100質量部〕から成るアクリル樹脂組成物。

ゴム含有重合体(A-1)

アクリル酸アルキルエステルを主成分として得た1層または2層以上の構造を有する内層としての弾性共重合体(a-1)の存在下に、メタクリル酸アルキルエステルを主成分とする単体をグラフト重合して1層または2層以上の構造を有する外層としての硬質重合体(a-2)を形成して成る、2層以上の多層構造を有するゴム含有重合体。

【請求項4】 以下に示す熱変形温度が60～115℃の範囲内にあるアクリル樹脂組成物(B)を構成成分とする請求項1記載のアクリル樹脂フィルム。

アクリル樹脂組成物(B)

炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルまたは炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(B-a1)80～100質量部、共重合可能な二重結合を有する他の単体(B-a2)0～20質量部、および、多官能性単体(B-a3)0～10質量部の合計100質量部に対し、グラフト交叉剤0.1～5質量部を添加した単体組成物を重合して得られる最内層重合体(B-a)、

炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル(B-b1)80～100質量部、共重合可能な二重結合を有する他の単体(B-b2)0～20質量部、および、多官能性単体(B-b3)0～10質量部の合計100質量部に対し、グラフト交叉剤0.1～5質量部を添加した単体組成物を重合して得られる架橋弾性重合体(B-b)、ならびに、

炭素数1～4のメタクリル酸アルキルエステル(B-c1)51～100質量部、および、共重合可能な二重結合を有する他の単体(B-c2)0～49質量部から成る単体を重合して得られる、ガラス転移温度が60℃以上である最外層重合体(B-c)、の三種の重合体(B-a)～(B-c)を基本構造として有し、さらに、架橋弾性重合体(B-b)から成る層

と最外層重合体(B-c)から成る層の間に中間層として、

炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル(B-d1)10～90質量部、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(B-d2)90～10質量部、共重合可能な二重結合を有する単体(B-d3)0～20質量部、および、多官能性単体(B-d4)0～10質量部の合計100質量部に対して、グラフト交叉剤0.1～5質量部を添加した単体組成物を重合して得られる重合体からなる中間層(B-d)を少なくとも一層有し、アクリル酸アルキルエステルの含有比率が、架橋弾性重合体(B-b)、中間層(B-d)、最外層重合体(B-c)の順で単調減少している多層構造重合体を主成分とするアクリル樹脂組成物。

【請求項5】 請求項3記載のアクリル樹脂組成物

(A)または請求項4記載のアクリル樹脂組成物(B)100質量部に対し、さらに艶消し剤0.1～40質量部を添加して成る、熱変形温度が60～115℃の範囲内にあるアクリル樹脂組成物(C)を構成成分とする請求項1記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項6】 艶消し剤が、以下に示す水酸基を含有する重合体(D)である請求項5記載のアクリル樹脂フィルム。

水酸基を含有する重合体(D)

炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルまたはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1～80質量部、炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル10～99質量部、および、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル0～79質量部の合計100質量部からなる単体組成物を重合して得られる水酸基を含有する重合体。

【請求項7】 水酸基を含有する重合体(D)のガラス転移温度が80℃以上である請求項6記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項8】 艶消し剤が、以下に示す水酸基を含有する重合体(E)である請求項5記載のアクリル樹脂フィルム。

水酸基を含有する重合体(E)

炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルまたはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル5～80質量部、炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル10～94質量部、および、芳香族ビニル単体1～80質量部の合計100質量部からなる単体組成物を重合して得られる水酸基を含有する重合体。

【請求項9】 水酸基を含有する重合体(E)のガラス転移温度が80℃以上である請求項8記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項10】 120℃で48時間加熱した時に、一方のフィルム面の60°表面光沢度が50%以下となる請求項5記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項11】 60°表面光沢度が高い方の面に絵柄の印刷を施した請求項1記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項12】 印刷を施した面における印刷抜けの個数が、10個/m<sup>2</sup>以下である請求項11記載のアクリル樹脂フィルム。

【請求項13】 請求項1記載のアクリル樹脂フィルムを製造する為の方法であって、アクリル樹脂組成物を溶融押出し後、鏡面ロールとゴムロールで挟持して製膜することを特徴とするアクリル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項14】 請求項1記載のアクリル樹脂フィルムを製造する為の方法であって、アクリル樹脂組成物を溶融押出し後、鏡面ロールとシボ入りロールで挟持して製膜することを特徴とするアクリル樹脂フィルムの製造方法。

【請求項15】 請求項1記載のアクリル樹脂フィルムの60°表面光沢度が高い方の面を接するようにして、基材上に該アクリル樹脂フィルムを積層して成る積層体。

【請求項16】 請求項7または9記載のアクリル樹脂フィルムを表層に有する車輛内装用積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材の表面加飾等に有用であり、良好な艶消し外観と印刷性を有するアクリル樹脂フィルムおよびその製造方法、ならびにこのフィルムを表面に有する積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】低コストで成形品に意匠性を付与する表面加飾の方法として、インモールド成形法がある。この方法は、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等のシートまたはフィルムの表面に印刷を施し、これを真空成形法等によって所望の形状に成形した後、または、成形せずにそのまま射出成形金型内に配置し、基材となる樹脂を射出成形する方法である。このインモールド成形法によれば、シートまたはフィルムと基材とを生産性良く一体化したり、印刷部のみを転写することができる。

【0003】特開平9-263614号公報には、上述の様なインモールド成形法において好適に使用でき、かつ印刷性に優れたアクリル樹脂フィルムが開示されている。すなわち、この公報には、所定の単量体混合物を所定の方法により重合して得られる熱可塑性重合体およびゴム含有重合体を所定量含有してなるアクリル系組成物を用いて、直径が80μm以上で、異物が1個/m<sup>2</sup>以下で、厚みが300μm以下の印刷性に優れたアクリル樹脂フィルムを製造できることが記載され、このアクリル樹脂フィルムに印刷を施した場合、フィッシュアイに

起因する印刷抜けが抑制され、優れた印刷性が実現できることが記載されている。

【0004】さらに、近年、印刷が施されたアクリル樹脂フィルムの表面を艶消し状態として、高級感や深み感等の意匠性や加飾性を付加することが求められてきている。この様な要求は、艶消しアクリル樹脂フィルムに印刷を施すことによって実現できる。

【0005】また、特開平10-237261号公報には、上述した特開平9-263614号公報記載のアクリル樹脂組成物において粒径が特定範囲内に制御されたゴム含有重合体を使用し、さらに艶消し剤として、無機粒子、有機架橋粒子、水酸基含有直鎖状重合体等を添加することにより、艶戻りが抑制された艶消しアクリル樹脂フィルムを製造できることが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述の特開平10-237261号公報には、艶消しアクリル樹脂フィルムに印刷を施した際の印刷抜け性に関して詳細には記載されていない。そこで本発明者らが、この公報記載の艶消しアクリル樹脂フィルムを実際に製造し、印刷試験を行ったところ、印刷面の1m<sup>2</sup>当たり10個を超える印刷抜けが発生した。すなわち、このアクリル樹脂フィルムは、艶消し性は優れているものの、印刷性においてまだ改善の余地があると考えられる。

【0007】一般に、アクリル樹脂フィルムに印刷を施す場合、印刷抜けが多数発生すると、意匠性、外観を損なうばかりか、歩留まりの低下を招いてしまう。

【0008】すなわち本発明の目的は、良好な艶消し外観を有し、かつ印刷を施した際の印刷抜けが少ないなど良好な印刷性を有するアクリル樹脂フィルム、およびその製造方法、ならびにこのフィルムを表面に有する積層体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意検討した結果、フィルムの表裏の表面光沢度が異なり、かつ表裏の表面光沢度の差が特定の範囲内であるアクリル樹脂フィルムが非常に良好な効果を奏することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明は、フィルム表裏の60°表面光沢度の差が5%以上であり、300μm以下の厚みを有するアクリル樹脂フィルムである。

【0011】さらに本発明は、上記アクリル樹脂フィルムを製造する為の方法であって、アクリル樹脂組成物を溶融押出し後、鏡面ロールと、ゴムロールまたはシボ入りロールとで挟持して製膜することを特徴とするアクリル樹脂フィルムの製造方法である。

【0012】さらに本発明は、上記アクリル樹脂フィルムの60°表面光沢度が高い方の面を接するようにして、基材上に該アクリル樹脂フィルムを積層して成るアクリル樹脂フィルム積層体である。

## 【0013】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル樹脂フィルムを構成する樹脂としては、従来より知られる各種のアクリル樹脂を用いることができる。ただし、以下に述べるアクリル樹脂組成物(A)、以下に述べる多層構造重合体を含むアクリル樹脂組成物(B)、あるいは、以下に述べる艶消し剤を含有するアクリル樹脂組成物(C)を用いることが好ましい。これらアクリル樹脂組成物(A)～(C)の熱変形温度は、60～115℃の範囲内にある。

【0014】まず、アクリル樹脂組成物(A)について説明する。アクリル樹脂組成物(A)は、ゴム含有重合体(A-1)5.5～99.9質量部、および、メタクリル酸アルキルエステルを主成分として得た熱可塑性重合体(A-2)0.1～94.5質量部〔成分(A-1)および成分(A-2)の合計100質量部〕から成る樹脂組成物である。

【0015】アクリル樹脂組成物(A)に用いるゴム含有重合体(A-1)は、アクリル酸アルキルエステルを主成分として得た1層または2層以上の構造を有する内層としての弾性共重合体(a-1)の存在下に、メタクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体をグラフト重合して1層または2層以上の構造を有する外層としての硬質重合体(a-2)を形成して成る、2層以上の多層構造を有するゴム含有重合体である。

【0016】弾性共重合体(a-1)に用いるアクリル酸アルキルエステルとしては、従来より知られる各種のアクリル酸アルキルエステルが挙げられる。特に、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等が好ましい。このアクリル酸アルキルエステルは、弾性共重合体(a-1)を構成する単量体のうちの主成分として用いられるものである。具体的には、アクリル酸アルキルエステルの使用量は、全単量体中35～99.9質量%が好ましい。この使用量が35質量%以上であると、フィルムの成形性が良好となる。更に好ましい使用量は50質量%以上である。これら使用量の各範囲は、弾性共重合体(a-1)が2層以上の構造を有する場合は、弾性共重合体(a-1)の全体としてのアクリル酸アルキルエステルの使用量を示すものである。例えば、弾性共重合体(a-1)をハード芯構造にする場合、1層目(芯部)のアクリル酸アルキルエステルの使用量を35質量%未満にすることもできる。

【0017】弾性共重合体(a-1)を構成する単量体として、アクリル酸アルキルエステルと共に、これと共重合可能な他のビニル単量体を使用することもできる。他のビニル単量体を使用する場合、その使用量は、全単量体中64.9質量%以下が好ましい。他のビニル単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリロニトリルなど

が好ましい。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0018】弾性共重合体(a-1)を構成する単量体の一部として、架橋性単量体を用いることが好ましい。架橋性単量体としては、例えば、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ブタンジオール、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、フタル酸ジアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン、マレイン酸ジアリル、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルシンナメート等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。架橋性単量体の使用量は、全単量体中0.1～10質量%が好ましい。

【0019】ゴム含有重合体(A-1)は、以上説明した弾性共重合体(a-1)の存在下に、メタクリル酸アルキルエステルを主成分とする単量体をグラフト重合して硬質重合体(a-2)を形成して成る2層以上の多層構造のゴム含有重合体である。すなわち、弾性共重合体(a-1)が内層を構成し、硬質重合体(a-2)が外層を構成する。

【0020】硬質重合体(a-2)を得る為のグラフト重合では、メタクリル酸アルキルエステルを主成分として用いる。具体的には、メタクリル酸アルキルエステルの使用量は、グラフト重合に用いる全単量体中50質量%以上が好ましい。メタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。

【0021】硬質重合体(a-2)を得る為のグラフト重合に用いる単量体として、メタクリル酸アルキルエステル共に、これと共重合可能な他のビニル単量体を使用することもできる。他のビニル単量体を使用する場合、その使用量は、全単量体中50質量%以下が好ましい。他のビニル単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸アルキルエステル、スチレン、アクリロニトリルなどが好ましい。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0022】これら各単量体を、弾性共重合体(a-1)の存在下に1段以上でグラフト重合することにより、外層である硬質重合体(a-2)を形成して、ゴム含有重合体(A-1)が得られる。ゴム含有重合体(A-1)中の硬質重合体(a-2)の量は、弾性共重合体(a-1)100質量部に対して、好ましくは10～400質量部、より好ましくは20～200質量部である。

【0023】ゴム含有重合体(A-1)の粒子径は、0.01～0.5μmが好ましく、0.08～0.3μmがより好ましい。特に製膜性の観点では、その粒子径は、0.08μm以上が好ましい。

【0024】ゴム含有重合体(A-1)の製造法、すなわち弾性共重合体(a-1)を形成する為の重合法、および硬質重合体(a-2)を形成する為の重合法としては、例えば、従来より知られる乳化重合法を用いることができる。重合温度は、使用する重合開始剤の種類や量によって最適値が異なるが、通常は40℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、95℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。

【0025】重合開始剤としては、従来より知られる各種のものを使用できる。重合開始剤は、水相、単量体相のいずれか片方、または双方に添加すればよい。

【0026】乳化重合に使用する乳化剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系の界面活性剤が挙げられるが、特にアニオン系界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、例えば、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム等のカルボン酸塩系界面活性剤；ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩系界面活性剤；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のスルホン酸塩系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸ナトリウム等のリン酸エステル塩系界面活性剤；などが挙げられる。

【0027】乳化重合によって得たポリマーラテックスは、例えば、目開きが100μm以下のフィルターで濾過し、その後、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等公知の凝固法により凝固させればよい。酸凝固法には、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸を使用できる。塩凝固法には、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム等の無機塩、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の有機塩を使用できる。凝固させた重合体を、更に、洗浄、脱水、乾燥する等して、ゴム含有重合体(A-1)が得られる。

【0028】アクリル樹脂組成物(A)に用いる熱可塑性重合体(A-2)は、メタクリル酸アルキルエステルを主成分として得られる重合体であり、従来より知られる各種のものをを用いることができる。

【0029】熱可塑性重合体(A-2)としては、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル50~99.9質量部、アクリル酸アルキルエステル0.1~50質量部、およびこれらと共重合可能な他のビニル単量体0~49.9質量部の合計100質量部を重合して得たものであり、還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mlに溶解し、25℃で測定)が0.1L/g以下である重合体であることが、製膜性の観点から好ましい。

【0030】熱可塑性重合体(A-2)を得る為に用い

るメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が好ましく、なかでもメタクリル酸メチルが最も好ましい。

【0031】熱可塑性重合体(A-2)を得る為に用いる単量体として、メタクリル酸アルキルエステルと共に、共重合可能な他のビニル単量体を使用することもできる。先に挙げた好ましい重合体においても使用するように、他のビニル単量体としては、アクリル酸アルキルエステルが好ましい。アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等が挙げられる。アクリル酸アルキルエステルの使用量は、0.1~50質量部が好ましい。また、アクリル酸アルキルエステル以外のビニル単量体も、共重合可能な他のビニル単量体として使用することができ、そのビニル単量体の使用量は、49.9質量%以下が好ましい。その具体例としては、スチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸無水物、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

【0032】熱可塑性重合体(A-2)の製造方法は、特に限定されず、例えば、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等の各種重合法を用いることができる。重合時に、連鎖移動剤、その他の重合助剤等を使用してもよい。連鎖移動剤は各種のものが使用できるが、特にメルカプタン類が好ましい。

【0033】熱可塑性重合体(A-2)の還元粘度は、0.1L/g以下であることが、フィルム原料樹脂の溶融時に適度の伸びが生じ、製膜性が良好となるので好ましい。また、その還元粘度は0.05L/g以上であることが、フィルムが脆くならない故にフィルム製膜時および印刷時にフィルム切れを起こし難くなる点で好ましい。

【0034】次に、アクリル樹脂組成物(B)について説明する。アクリル樹脂組成物(B)は、以下に示す最内層重合体(B-a)、以下に示す架橋弾性重合体(B-b)ならびに以下に示す最外層重合体(B-c)を基本構造として有し、さらに、架橋弾性重合体(B-b)から成る層と最外層重合体(B-c)から成る層の間に、以下に示す中間層(B-d)を少なくとも一層有し、アクリル酸アルキルエステルの含有比率が、架橋弾性重合体(B-b)、中間層(B-d)、最外層重合体(B-c)の順で単調減少している多層構造重合体を主成分としてなる樹脂組成物である。

【0035】アクリル樹脂組成物(B)に用いる最内層重合体(B-a)は、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルまたは炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル(B-a1)80~100質量部、共重合可能な二重結合を有

する他の単量体 (B-a2) 0~20質量部、および、多官能性単量体 (B-a3) 0~10質量部の合計100質量部に対し、グラフト交叉剤0.1~5質量部を添加した単量体組成物を重合して得られる重合体である。

【0036】最内層重合体 (B-a) に用いる (メタ) アクリル酸アルキルエステル (B-a1) のうち、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等が好ましく、特に、T<sub>g</sub>の低いアクリル酸アルキルエステルが好ましい。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0037】(メタ) アクリル酸アルキルエステル (B-a1) のうち、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルが挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0038】(メタ) アクリル酸アルキルエステル (B-a1) は、その後、多段階に統一して用いる場合が最も好ましいが、得ようとする最終品の目的によっては、2種以上の単量体を混合したり、他種の (メタ) アクリル酸アルキルエステルを用いることもできる。

【0039】共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (B-a2) としては、例えば、アクリル酸高級アルキルエステル、アクリル酸低級アルコキシエステル、アクリル酸シアノエチルエステル、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体が好ましい。また、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等も使用できる。

【0040】多官能性単量体 (B-a3) としては、例えば、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,4-ブチレングリコール、ジメタクリル酸プロピレングリコール等のジメタクリル酸アルキレングリコールエステルが好ましい。また、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン、ジアクリル酸アルキレングリコールエステル等も使用可能である。これらの単量体は、通常、それが含まれる層自体を橋架けするのに有効に働き、他層との層間の結合には作用しない。また、多官能性単量体 (B-a3) が全く使用されなくても、グラフト交叉剤が存在する限りかなり安定な多層構造体を得られる。例えば、熱間強度等が厳しく要求される場合などは、多官能性単量体 (B-a3) をその目的に応じて任意に使用すればよい。

【0041】上述のグラフト交叉剤としては、例えば、共重合性の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリルまたはクロチルエステルが挙げられる。このうち、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン

酸、フマル酸等のアリルエステルが好ましく、特にメタクリル酸アリルが優れた効果を有する。また、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も使用できる。このようなグラフト交叉剤は、主としてそのエステルの共役不飽和結合が、アリル基、メタリル基またはクロチル基よりもはるかに早く反応し、化学的に結合する。そして、遅く反応するアリル基、メタリル基またはクロチル基の実質上かなりの部分は、次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

【0042】グラフト交叉剤の使用量は極めて重要であり、成分 (B-a1) ~ (B-a3) の合計量100質量部に対して、0.1~5質量部の範囲内で添加する。この添加量が0.1質量部以上であれば、グラフト結合の有効量が多くなる。また5質量部以下であれば、2段目に重合形成される架橋弾性重合体 (B-b) との反応量が適度に抑えられ、2層弾性体構造からなる2層架橋ゴム弾性体の弾性低下を防止できる。その添加量は、さらに0.5~2質量部であることが好ましい。

【0043】アクリル樹脂組成物 (B) 中の最内層重合体 (B-a) の含有量は、5~35質量%が好ましく、5~15質量部がより好ましい。また、架橋弾性重合体 (B-b) の含有量よりも低いことが好ましい。

【0044】アクリル樹脂組成物 (B) に用いる架橋弾性重合体 (B-b) は、多層構造重合体にゴム弾性を与える主要な成分であり、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル (B-b1) 80~100質量部、共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (B-b2) 0~20質量部、および、多官能性単量体 (B-b3) 0~10質量部の合計100質量部に対し、グラフト交叉剤0.1~5質量部を添加した単量体組成物を重合して得られる重合体 (B-b) である。

【0045】架橋弾性体 (B-b) に用いる成分 (B-b1) ~ (B-b3) およびグラフト交叉剤等の具体例としては、前述した最内層重合体 (B-a) で説明した各成分 (B-a1) ~ (B-a3) およびグラフト交叉剤と同様のものが挙げられる。

【0046】アクリル樹脂組成物 (B) 中の架橋弾性重合体 (B-b) の含有量は、10~45質量%が好ましい。また、最内層重合体 (B-a) の含有量よりも高いことが好ましい。

【0047】アクリル樹脂組成物 (B) に用いる最外層重合体 (B-c) は、アクリル樹脂に製膜性、成形性を分配するのに有効な成分であり、炭素数1~4のメタクリル酸アルキルエステル (B-c1) 51~100質量部、および、共重合可能な二重結合を有する他の単量体 (B-c2) 0~49質量部から成る単量体を重合して得られる、ガラス転移温度が60℃以上である重合体である。

【0048】最外層重合体 (B-c) に用いるメタクリ

ル酸アルキルエステル (B-c1) および他の単量体 (B-c2) としては、最内層重合体 (B-a) に用いるメタクリル酸アルキルエステル (B-a1) および他の単量体 (B-a2) の例として挙げたものと同等のものを挙げることができる。

【0049】アクリル樹脂組成物 (B) 中の最外層重合体 (B-c) の含有量は、10~80質量%が好ましい。

【0050】アクリル樹脂組成物 (B) に用いる中間層 (B-d) は、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル (B-d1) 10~90質量部、炭素数1~4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル (B-d2) 90~10質量部、共重合可能な二重結合を有する単量体 (B-d3) 0~20質量部、および、多官能性単量体 (B-d4) 0~10質量部の合計100質量部に対して、グラフト交叉剤0.1~5質量部を添加した単量体組成物を重合して得られる重合体からなる層であって、アクリル酸アルキルエステル量が架橋弾性重合体 (B-b) から最外層 (B-c) に向かって単調減少する層である。

【0051】中間層 (B-d) に用いる各成分 (B-d1) ~ (B-d4) およびグラフト交叉剤としては、最内層重合体 (B-a) に用いる各成分 (B-a1) ~ (B-a3) およびグラフト交叉剤の例として挙げたものと同等のものを挙げることができる。また、中間層 (B-d) におけるアクリル酸アルキルエステルの含有比率 (モノマー構成比率) は、架橋弾性重合体 (B-b) のアクリル酸アルキルエステルの含有比率よりも低く設定し、最外層 (B-c) のアクリル酸アルキルエステルの含有比率よりも高く設定する。

【0052】アクリル樹脂組成物 (B) 中の中間層 (B-d) の含有量は、5~35質量%が好ましい。この含有量が5質量%以上であれば中間層としての機能を有効に発現し、また35質量%以下であれば最終重合体のバランスが良好になる。

【0053】アクリル樹脂組成物 (B) は、以上述べた各最内層重合体 (B-a)、架橋弾性重合体 (B-b)、中間層 (B-d) および最外層重合体 (B-c) の各層から構成される多層構造重合体を主成分としてなるものである。この多層構造重合体を製造する為には、上述の4種の重合体 (B-a) ~ (B-c) を得る為の多段階重合を同一系で順次行なえば良い。ただし、その場合、4種の重合体 (B-a) ~ (B-c) から構成される多層構造重合体以外に、単独重合体粒子や2~3層構造の重合体粒子も生成する傾向にある。すなわち、本発明でいうアクリル樹脂組成物 (B) は、そのような4種の重合体 (B-a) ~ (B-c) から構成される多層構造重合体以外のものも混在した場合をも包含する樹脂組成物を意味する。

【0054】アクリル樹脂組成物 (B) の製造方法とし

ては、乳化重合法による逐次多段階重合法が最も適している。ただし、特にこれに制限されることなく、例えば、乳化重合後最外層重合体 (B-c) の重合時に、懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合によっても製造できる。

【0055】乳化重合等によって得たポリマーラテックスは、例えば、目開きが100 $\mu$ m以下のフィルターで濾過し、その後、酸凝固法、塩凝固法、凍結凝固法、噴霧乾燥法等公知の凝固法により凝固させればよい。酸凝固法には、硫酸、塩酸、リン酸等の無機酸、酢酸等の有機酸を使用できる。塩凝固法には、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム等の無機塩、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等の有機塩を使用できる。凝固させた重合体を、更に、洗浄、脱水、乾燥するとよい。

【0056】次に、アクリル樹脂組成物 (C) について説明する。アクリル樹脂組成物 (C) は、前述したアクリル樹脂組成物 (A) またはアクリル樹脂組成物 (B) 100質量部に対し、さらに艶消し剤0.1~40質量部を添加して成る樹脂組成物である。ここで艶消し剤を用いることにより、2次成形加工の際の熱によるアクリル樹脂フィルムの艶戻りを軽減できる。

【0057】アクリル樹脂組成物 (C) に用いる艶消し剤としては、有機系、無機系に関わらず従来より知られる各種の艶消し剤が挙げられる。特に、艶消し性、製膜性、成形性の観点から、以下に示す水酸基を含有する重合体 (D) または (E) を、艶消し剤として用いることが好ましい。

【0058】水酸基を含有する重合体 (D) は、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルまたはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル1~80質量部、炭素数1~13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル10~99質量部、および、炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル0~79質量部の合計100質量部からなる単量体を重合して得られる重合体である。

【0059】水酸基を含有する重合体 (D) に用いる炭素数1~8のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。中でも、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。この (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの使用量は、1~80質量部の範囲である。この使用量が1質量部以上であると艶消し効果が十分となり、80質量部以下であると粒子の分散性が良好となり、フィルムの製膜性が良好となる。艶消し性と製膜性の点からは、この使用量は5~50質量部が好ましく、20~50質量部がより好まし



い。

【0060】一方で、車体内装用途においては、芳香剤、整髪料等が内装部品に付着する可能性があるため、内装部品には耐薬品性が求められるのが一般的である。これらの薬品類に対する耐性をフィルムに発現させるためには、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの使用量は5～25質量部が好ましい。艶消し性と耐薬品性の両立の観点からは10～20質量部が好ましい。

【0061】水酸基を含有する重合体(D)に用いる炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等の低級メタクリル酸アルキルエステルが好ましく、中でもメタクリル酸メチルが最適である。このメタクリル酸アルキルエステルの使用量は10～99質量部であり、30～90質量部がより好ましい。

【0062】水酸基を含有する重合体(D)に用いる炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルは、具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル等の低級アクリル酸アルキルエステルが好適である。このアクリル酸アルキルエステルの使用量は、0～79質量部であり、0.5～40質量部が好ましく、5～25質量部がより好ましい。

【0063】一方で、耐薬品性の観点からは、水酸基を含有する重合体(D)のガラス転移温度は80℃以上であることが好ましく、90℃以上であることが更に好ましい。この場合、アクリル酸アルキルエステルは0質量部を超えて5質量部以下の範囲で用いることが必要であり、好ましくは0質量部を超えて2質量部以下の範囲で用いる。

【0064】水酸基を含有する重合体(E)は、炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸ヒドロキシアルキルエステルまたはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル5～80質量部、炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステル10～94質量部、および、芳香族ビニル単量体1～80質量部の合計100質量部からなる単量体組成物を重合して得られる重合体である。

【0065】水酸基を含有する重合体(E)に用いる炭素数1～8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、水酸基を含有する重合体(D)の場合と同じものを用いることができる。アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの使用量は、5～80質量部の範囲である。この使用量が5質量部以上であると艶消し効果が十分となり、80質量部以下であると粒子の分散性が良好となり、フィルムの製膜性が良好となる。艶消し性、製膜性、耐薬品性の点からは、この使用量は5～50質量部が好ましく、10～20質量

部がより好ましい。

【0066】水酸基を含有する重合体(E)に用いる炭素数1～13のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルとしては、水酸基を含有する重合体(D)の場合と同じものを用いることができる。このメタクリル酸アルキルエステルの使用量は10～94質量部であり、50～90質量部がより好ましい。

【0067】水酸基を含有する重合体(E)に用いる芳香族ビニル単量体は、具体的には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなど公知のものを用いることができる。中でも、スチレンが好適である。芳香族ビニル単量体を用いることで、フィルム状物の耐薬品性を向上することができる。芳香族ビニル単量体の使用量は、1～80質量部であり、5～40質量部が好ましく、5～20質量部がより好ましい。

【0068】耐薬品性の観点からは、水酸基を含有する重合体(E)のガラス転移温度は80℃以上であることが好ましく、90℃以上であることが更に好ましい。

【0069】水酸基を有する重合体(D)または(E)の固有粘度は、0.05～0.3 L/gの範囲内に調節することが、艶消し発現性、外観の点から好ましい。更に好ましくは0.06～0.15 L/gの範囲内である。また、分子量の調節のために、メルカプタン等の重合調節剤を用いることが好ましい。メルカプタンとしては、例えば、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等を使用できる。ただし、これらのものに限定されず、従来より知られる各種のメルカプタンを使用できる。

【0070】水酸基を有する重合体(D)または(E)の製造方法は、特に限定されないが、懸濁重合、乳化重合等が好ましい。懸濁重合の開始剤としては、従来より知られる各種のものが使用でき、具体的には、有機コロイド性高分子物質、無機コロイド性高分子物質、無機微粒子、およびこれらと界面活性剤との組み合わせ等が挙げられる。懸濁重合は、通常、懸濁安定剤の存在下にモノマー類を重合開始剤と共に水性懸濁して行う。それ以外にも、モノマーに可溶な重合物をモノマーに溶かし込んで使用し、懸濁重合を行うこともできる。

【0071】艶消し剤の添加量は、アクリル樹脂組成物(A)またはアクリル樹脂組成物(B)100質量部に対して0.1～40質量部である。0.1質量部以上の添加量で十分な艶消し効果が発現する。さらに、良好な艶消し性を得るためには2質量部以上添加することが好ましい。

【0072】特に、艶消し剤として水酸基を有する重合体(D)または(E)を用いると、フィルムの伸度等の物性をほとんど悪化させない。従って、事前にフィルム

の真空成形等の必要なインモールド成形等でもフィルム切れ等が起らず、良好に使用できる。

【0073】本発明では、アクリル樹脂組成物(A)またはアクリル樹脂組成物(B)100質量部に対して、以下に示す熱可塑性重合体(F)を0.1~20質量部配合して用いることも好ましい。

【0074】熱可塑性重合体(F)は、メタクリル酸メチル50~100質量部と、これと共重合可能な他のビニル単量体0~50質量部の合計100質量部を重合してなり、重合体の還元粘度(重合体0.1gをクロロホルム100mLに溶解し、25℃で測定)が0.2L/gを超える熱可塑性重合体である。この熱可塑性重合体(F)を使用することによって、フィルム製膜性が向上するので、特に高いレベルの厚み精度や製膜速度が必要となる場合に有効である。また、熱可塑性重合体(F)の還元粘度が0.2L/gを超えるので、厚み精度が良好なフィルムとなる。その還元粘度は、通常0.2L/gを超えて2L/g以下、好ましくは1.2L/g以下である。

【0075】熱可塑性重合体(F)において、メタクリル酸メチルと共重合可能な他のビニル単量体としては、例えば、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、ビニルシアン化合物等が挙げられる。

【0076】熱可塑性重合体(F)を製造する為の重合法としては、乳化重合法が好ましい。熱可塑性重合体(F)の製造方法においては、例えば、乳化重合法によって製造した重合体ラテックスを、各種凝固剤により分離回収し、あるいはスプレードライにより固形分を分離回収し、その重合体粉末を得る。

【0077】本発明において、必要に応じて用いる熱可塑性重合体(F)の好ましい使用量は、アクリル樹脂組成物(A)またはアクリル樹脂組成物(B)100質量部に対して、0.1~20質量部である。この使用量が0.1質量部以上であると、製膜性向上効果が発現し、一方、20質量部以下であると、樹脂組成物の粘度が適度となり、良好なフィルム製膜性が得られる。

【0078】本発明のアクリル樹脂フィルムは、必要に応じて、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃助剤、発泡剤、充填剤、着色剤、紫外線吸収剤等を含むことができる。

【0079】特に基材の保護の点においては、耐候性を付与するために紫外線吸収剤を添加することが好ましい。この紫外線吸収剤の分子量は、300以上が好ましく、400以上がより好ましい。この分子量が300以上であれば、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施す際に揮発し難く、金型汚れを発生し難い。紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、分子量400以上のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、分子量400以上のトリアジン系紫外線吸収剤が特に好ましい。前者

の市販品としては、例えば、チバガイギー社の商品名チヌビン234、旭電化工業社の商品名アデカスタブL A-31、後者の市販品としては、例えば、チバガイギー社の商品名チヌビン1577等が挙げられる。

【0080】また、特に水酸基を含有する重合体(D)または(E)を用いる場合、艶消し性の観点から、リン系化合物を0.01~3質量部の割合で配合することが好ましい。0.01質量部以上の添加量で艶消し性が良好となり、3質量部以下の使用が経済的な観点から好ましい。更に好ましい配合量は0.1~1質量部の範囲である。

【0081】リン系化合物の具体例としては、アルキルホスファイト、アルキルアリールホスファイト、アリールホスファイト、ノニルフェニルホスファイト、アルキルノニルフェニルホスファイト等のホスファイト系化合物；トリアルキルホスフェート、トリポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェート、ジアルキルホスフェートおよびその金属塩、ジポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェートおよびその金属塩、アルキルホスフェートおよびその金属塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルホスフェートおよびその金属塩等のホスフェート系化合物；ジアルキルアルキルホスホネート、アルキルアルキルホスホネートおよびその金属塩等のホスホネート系化合物；などが挙げられる。その中でも、艶消し発現性の観点からホスファイト系化合物が好ましい。さらに、ホスファイト系化合物の中でも、ホスファイト基周辺にバルキーな置換基が無いものが、艶消し発現性の観点からより好ましい。

【0082】本発明は、好ましくは先に述べた各種のアクリル樹脂を所望のフィルム状に成形することにより得られる。このアクリル樹脂中において、クロロホルムに不溶なゲルの含有率は5~75質量%であることが好ましい。このゲル含有率が5質量%以上であると、ゴム含有重合体のアクリル樹脂中の含有量が実質的に5質量%以上になるために、フィルムが脆くならないので製膜性が良好となる。また75質量%以下であれば、製膜時に適度なメルトテンションが得られ、製膜性が良好となる。このゲル含有率は、10~60質量%であることがより好ましい。

【0083】また、アクリル樹脂の熱変形温度は、60~115℃であることが好ましい。この熱変形温度が60℃以上であれば、製膜の際にフィルムの熔融粘度が適度に高くなり、鏡面ロールからの剥離性が良好となり、鏡面ロールに巻きつく等の問題を防止できる。また、この熱変形温度が115℃以下であれば、ゴムロールまたはシボ入りロールへの追従性が良好となり、ゴムロールまたはシボ入りロールに接するフィルム面に良好な艶消し性が発現し、また同様に、鏡面ロールのアクリル樹脂フィルムへの鏡面転写性が良好となり、鏡面ロールに接していた面の平滑性が増し印刷抜けが軽減する。この熱

変形温度は、70～105℃がより好ましく、80℃～95℃が特に好ましい。

【0084】本発明のアクリル樹脂フィルムを製造する方法としては、従来より知られる各種の方法を用いることができる。特に、アクリル樹脂組成物をTダイ法等の溶融押出法によりフィルム形状にした後、鏡面ロールと、ゴムロールまたはシボ入りロールとで挟持して製膜する方法が好ましい。特に、鏡面ロールとゴムロールで挟持する方法は、鏡面ロールとシボ入りロールで挟持する方法と比較して、50 $\mu$ m程度の比較的薄い膜厚のフィルムの製造が可能となる点で、より好ましい。また、カレンダー法において、最後にフィルムが挟まれる2本の鏡面ロールの片側をゴムロールまたはシボ入りロールに変えて製膜することもできる。あるいは、公知の方法により一旦フィルム形状に成形した後、再びアクリル樹脂フィルムをガラス点移転温度以上に加熱し、鏡面ロールとゴムロールまたはシボ入りロールで挟み込んで製造することもできる。

【0085】鏡面ロールとしては、従来より知られる各種のものを用いることができる。特に、クロムメッキ加工を施した表面粗度が0.5S以下のロールが好ましい。

【0086】フィルム製造の際、鏡面ロールの温度が高いと、ゴムロールまたはシボ入りロールへの追従性が良好となり、ゴムロールまたはシボ入りロールに接するフィルム面に良好な艶消し性が発現し、同様に、鏡面ロールのアクリル樹脂フィルムへの鏡面転写性が良好となり、鏡面ロールに接していた面の平滑性が増し印刷抜けが軽減する。ただし、温度が高過ぎると、アクリル樹脂フィルムの鏡面ロールからの剥離性が不良となったり、アクリル樹脂フィルムが巻き付くことがある。また、鏡面ロールの温度が低過ぎると、鏡面ロールのアクリル樹脂フィルムへの鏡面転写性が不良となり、印刷抜け軽減効果が不十分となったり、フィルムにしわが入りやすくなる。アクリル樹脂のガラス点移転温度にもよるが、20～140℃の範囲内で冷却ロールを温調することが必要である。その温度範囲は、50～120℃が好ましく、60～100℃がより好ましい。

【0087】ゴムロールとしては、従来より知られる各種のものを用いることができる。特に耐熱性の観点から、シリコンゴムが好ましい。また、良好な艶消し性を得るためには、砂入りのシリコンゴムが好ましい。アクリル樹脂フィルムでは、用途によって好まれる艶消し外観が異なるため、シリコンゴムに添加される砂の粒度や量は用途に応じて変わる。具体的には、例えば、平均粒度が40 $\mu$ mの砂が50質量%添加されているシリコン製ゴムロール等を用いることができる。また、ゴムロールの代わりに、シボ入りロールを用いることもできる。シボ入りロールとしては、従来より知られる各種のものを用いることができる。

【0088】また、溶融押出しをする場合は、200メッシュ以上のスクリーンメッシュで溶融状態にあるアクリル樹脂を濾過しながら押出しすることも好ましい。

【0089】以上の方法で得たアクリル樹脂フィルムの「(鏡面ロール側に接していたフィルム面の60°表面光沢度) - (鏡面ロール側に接していないフィルム面の60°表面光沢度)」の値は、製膜条件、ゴムロールやシボ入りロール等の非鏡面ロールの種類によりコントロールできる。その表面光沢度の差は、5%以上であることが、印刷抜け性、艶消し性の観点から必要である。さらに、この表面光沢度の差は、10%以上が好ましく、15%以上がより好ましい。

【0090】鏡面ロール側に接していたフィルム面には鏡面が転写されるので、印刷抜けの原因となる異物による表面突起を著しく減らすことができる。したがって、鏡面ロール側に接していた面に印刷を施した際、その印刷抜けを著しく低減できる。一方、鏡面ロール側に接していない面の60°表面光沢度は、ゴムロールやシボ入りロール等の非鏡面ロールの種類によりコントロールできる。その表面光沢度は、意匠性、艶消し外観の観点から、50%以下になるようにすることが好ましい。さらに、20%以下が好ましく、10%以下がより好ましい。

【0091】また、120℃で48時間加熱した時に、一方のフィルム面の60°表面光沢度が50%以下となるアクリル樹脂フィルムが好ましい。この加熱後の表面光沢度は20%以下がより好ましく、10%以下が特に好ましい。このようなアクリル樹脂フィルムを得るためには、水酸基を含有する重合体(D)または(E)を添加することが好ましい。このようなアクリル樹脂フィルムを用いてインサート成形やインモールド成形を行なうと、成形後の艶戻りを軽減できる。

【0092】更に、同じ程度の表面光沢度を有するフィルムの中で比較すると、アクリル樹脂フィルムの熱変形温度が高いほど、インサート成形やインモールド成形する際の艶戻り性が軽減する。

【0093】従って、インサート成形やインモールド成形する際の艶戻り性の観点からは、アクリル樹脂の熱変形温度は高いほうが有利である。前述の鏡面ロールからの剥離性、ゴムロールまたはシボ入りロールへの追従性、成形時の艶戻りの観点から熱変形温度は85℃～105℃の範囲内にあることが好ましく、更に好ましくは90～100℃の範囲内である。

【0094】本発明のアクリル樹脂フィルムは、適当な印刷法により絵柄の印刷を施して使用することが特に有用である。例えば、印刷を施したアクリル樹脂フィルムを塗装代替フィルム等として所望の基材(成形品等)上に積層することにより、意匠性が付与された積層体(積層成形品)を簡易に得ることができる。

【0095】アクリル樹脂フィルムに印刷を施す場合

は、フィルム片側の印刷処理を施すことが好ましく、特に、フィルム片側の表面光沢度が高い方の面に印刷処理を施すことが、印刷抜け低減の点から好ましい。アクリル樹脂フィルムを基材上に積層する場合は、この印刷面が基材と接するようにして積層することが、印刷面の保護や高級感の付与の点から好ましい。印刷法としては、グラビア印刷法、フレキソグラフ印刷法、シルクスクリーン印刷法など、従来より知られる各種の印刷法を使用できる。また、必要に応じて着色加工を施すこともできる。

【0096】印刷を施した面における印刷抜けの個数は、10個/m<sup>2</sup>以下であることが、意匠性、加飾性の点から好ましい。印刷抜けの個数が10個/m<sup>2</sup>以下の場合、このフィルムの積層成形品の外観が良好となる。この印刷抜けの個数は、好ましくは5個/m<sup>2</sup>以下、より好ましくは1個/m<sup>2</sup>以下である。

【0097】従来から知られている艶消しフィルムでは、印刷を施したときに印刷抜けの個数が10個/m<sup>2</sup>を超える傾向にある。このようなフィルムに対して、例えば木目調の印刷を施した場合は、印刷抜けがあたかも木目調での虫食いの穴に見えるので著しい外観の低下を招くことはない。しかし、例えばメタリック調の印刷を施した場合は、明らかな欠陥と分かるので意匠性、外観の低下を招き、印刷抜けの有るものは不良品となり、製造歩留まりが低下することになる。一方、本発明のアクリル樹脂フィルムを用いれば、印刷抜けが低減できる。すなわち、その工業的利用価値は著しく高い。

【0098】アクリル樹脂フィルムの厚みは、300μm以下である。塗装代替フィルムとして用いる場合は、その厚みは50μm～300μmが好ましい。この厚みが50μm以上であると、成形品外観において十分な深みを得られる。また特に、複雑な形状に成形する場合、延伸によって十分な厚みを得られる。一方、厚みが300μm以下であると、適度な剛性を有することになるので、ラミネート性、二次加工性等が向上する。また、単位面積あたりの質量の点で、経済的に有利になる。さらには、製膜性が安定してフィルムの製造が容易になる。

【0099】通常の塗装によって成形品表面に十分な厚みの塗膜を形成するには、十数回の重ね塗りが必要であり、コストがかかり、生産性が極端に悪くなる。これに対して本発明のアクリル樹脂フィルムを用いれば、それ自体が塗膜となるので、非常に厚い塗膜を容易に形成でき、工業的に非常に有利である。

【0100】アクリル樹脂フィルムを基材上に積層する場合は、フィルム片側の表面光沢度が高い方の面（所望により印刷が施された面）が基材と接するようにして積層することが、印刷面の保護や高級感の付与の点から好ましい。

【0101】基材としては、例えば樹脂成形品が挙げられる。この成形品を構成する樹脂としては、アクリル樹

脂フィルムと溶融接着可能なものであればよく、例えば、ABS樹脂、AS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂が挙げられる。中でも、接着性の点から、ABS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂が好ましく、特に、ABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂がより好ましい。ただし、ポリオレフィン樹脂等の熱融着しない基材樹脂であっても、接着性の層を介在させることで、アクリル樹脂フィルムと基材を積層成形することは可能である。

【0102】本発明のアクリル樹脂フィルムを二次元形状の基材上に積層する場合、熱融着できる基材に対しては熱ラミネーション等の公知の方法を用いることができる。また、熱融着しない基材に対しては、接着剤を介して貼り合わせることも可能である。三次元形状の基材上に積層成形する場合は、インサート成形法やインモールド成形法等の公知の成形方法を用いることができる。中でも、生産性の観点からインモールド成形法が特に好ましい。

【0103】インモールド成形法では、アクリル樹脂フィルムを加熱した後、真空引き機能を持つ型内で真空成形を行う。このインモールド成形法によれば、フィルムの成形と射出成形を一工程で行えるので、作業性、経済性の点から好ましい。加熱温度は、アクリル樹脂フィルムが軟化する温度以上であることが好ましい。フィルムの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常、加熱温度は70℃以上である。ただし、あまりに温度が高いと、艶戻りが発生し、艶消し性が損なわれる。艶戻り等が発生する温度もフィルムの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常、加熱温度は170℃以下であることが好ましい。

【0104】一般に、真空成形によりフィルムに三次元形状を付与する場合、金型コーナー部の白化が生じないことや、コーナー部への追従性が重要であるが、その点において、真空成形法はアクリル樹脂フィルムの特性を最大限に生かせる加工法である。すなわち、アクリル樹脂フィルムは、高温時の伸度（伸び）に富んでおり、真空成形法において非常に有利である。

【0105】また、真空成形時にアクリル樹脂フィルムが接する金型は、エンボス加工処理されていることが好ましい。このエンボス加工処理により、インモールド成形時の艶戻りが軽減する。

【0106】インモールド成形法によれば、このように真空成形で三次元形状を付与した後、射出成形によりアクリル樹脂フィルムと基材樹脂を溶融一体化させることで、表層にアクリル樹脂積層フィルム層を有するアクリル積層成形品を得ることができる。

【0107】このアクリル積層成形品の用途としては、

特に限定されるのではないが、例えば、コンソールボックス、シフトレバーボックス等の自動車内装部品、二輪車のカウリング等の車輛外装部品、家電製品、家具、建材など、従来より艶消し塗装を施していた各種の部材に利用できる。また、ガラス転移温度が80℃以上である水酸基を含有する重合体(D)または(E)を用いた本発明のアクリル樹脂フィルムは耐薬品性などに優れてお

メチルメタクリレート  
メチルアクリレート  
ブチルアクリレート  
スチレン  
α-メチルスチレン  
シクロヘキシルマレイミド  
ヒドロキシエチルメタクリレート  
アリルメタクリレート  
1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート  
t-ブチルヒドロパーオキシド  
t-ヘキシルヒドロパーオキシド  
ラウリルパーオキシド  
n-オクチルメルカプタン

【0109】実施例における各種物性の測定は、以下の方法に従って実施した。

【0110】1)還元粘度、固有粘度：熱可塑性重合体(A-2)および(F)の還元粘度と、水酸基を有する重合体(D)および(E)の固有粘度は、サン電子工業製AVL-2C自動粘度計を使用して、溶媒にはクロロホルムを用い、25℃で測定した。還元粘度の測定ではクロロホルム100mlにサンプル0.1gを溶かしたものを使用した。

【0111】2)粒子径：ゴム含有重合体(A-1)および多層構造重合体〔アクリル樹脂組成物(B)〕の粒子径については、乳化重合で得たそれら重合体のポリマーテックスの最終粒子径を、大塚電子(株)製の光散乱光度計DLS-700を用い、動的光散乱法で測定した。

【0112】3)60°表面光沢度  
60°表面光沢度は、グロスメーター(ムラカミカラーリサーチラボラトリー製、GM-26D型)を用いて測定した。

【0113】4)アクリル樹脂組成物の熱変形温度  
フィルム状に成形する前のアクリル樹脂ペレットを、ASTM D648に準じた熱変形温度測定試片に射出成形し、これを80℃で24時間アニールし、低荷重(0.45MPa)の条件で、ASTM D648に準じ、その試験片の熱変形温度を測定した。

【0114】5)アクリル樹脂組成物のゲル含有率  
フィルム状に成形する前のアクリル樹脂ペレットを、クロロホルムに溶解して1質量%クロロホルム溶液を調製し、25℃にて一昼夜放置し、その後16000r.p.m.で90分間遠心分離を施し、その上澄み液を除き、

り、特に車輛内装用積層体の表層として非常に有用である。

【0108】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により制限されるものではない。実施例中「部」とあるのは「質量部」を表す。また、実施例中の略号は以下のとおりである。

MMA  
MA  
BA  
St  
αM-ST  
CHMI  
HEMA  
AMA  
1,3BD  
tBH  
tHH  
LPO  
nOM

乾燥した後の不溶分の質量%をゲル含有率とした。

【0115】6)印刷抜け個数

アクリル樹脂フィルムの鏡面冷却ロールに接していた側の面に、絵柄をグラビア印刷し、5m<sup>2</sup>の目視検査を行い、印刷抜けの個数を計測して1m<sup>2</sup>あたりに換算した。

【0116】7)耐薬品性

積層成形品表面に内径38mm、高さ15mmのポリエチレン製円筒を置き、圧着器で試験片に強く密着させ、その開口部に自動車用芳香剤〔(株)ダイケケミカル製、グレイスメイトボビー柑橘系〕を5ml注入した。開口部にガラス板で蓋をした後、55℃に保持した恒温槽に入れ4時間放置した。試験後、圧着器を取り外し、試験片を水洗し、風乾し、試験部の表面の白化状態を観察し、以下の基準で評価した。

×-強い白化が見られる

△-弱い白化が見られる

○-極僅か白化が認められる

◎-白化は見られない

【0117】8)水酸基を有する重合体(D)および(E)のガラス転移温度

FOXの式に従って、ガラス転移温度を求めた。

【0118】9)アクリル樹脂フィルム成形時の艶戻り性評価

鏡面ロールに接していた面がポリカーボネート板に接するように、エポキシ系接着剤を用いて貼り合せた。この積層板を120℃、48時間の雰囲気下で放置した後の積層板表面の60°表面光沢度を測定した。

【0119】<製造例1：アクリル樹脂組成物(A)の製造>窒素雰囲気下、還流冷却器付き反応容器に脱イオ

ン水244部を入れ、80℃に昇温し、以下に示す成分(イ)を添加し、撹拌を行いながら以下に示す原料(ロ)〔重合体(a-1)用原料の一部〕の1/15を仕込み15分保持した。次いで、残りの原料(ロ)を、水に対する単量体混合物の増加率8%/時間で連続的に添加した。その後1時間保持して重合を行い、重合体ラテックスを得た。続いて、そのラテックスにソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.6部を加え、その後15分保持し、窒素雰囲気下80℃で撹拌を行いながら、以下に示す原料(ハ)〔重合体(a-1)用原料の一部〕を、水に対する単量体混合物の増加率4%/時間で連続的に添加した。その後2時間保持して重合を行い、弾性共重合体(a-1)のラテックスを得た。

【0120】この弾性共重合体(a-1)のラテックス

(イ)

ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.6部

硫酸第一鉄 0.00012部

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.0003部

(ロ)

MMA 18.0部

BA 20.0部

St 2.0部

AMA 0.4部

1,3BD 0.14部

tBH 0.18部

モノ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸40%と

ジ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸60%の

水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物 1.0部

(ハ)

BA 50.0部

St 10.0部

AMA 0.4部

1,3BD 0.14部

tHH 0.2部

モノ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸40%と

ジ(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)リン酸60%の

水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物 1.0部

(ニ)

MMA 57.0部

MA 3.0部

nOM 0.3部

tBH 0.06部

【0123】上記の様にして得たゴム含有重合体(A-1)23部と、熱可塑性重合体(A-2)であるMMA/MA共重合体(MMA/MA=99/1、還元粘度0.06L/g)77部とを混合して、アクリル樹脂組成物(A)を得た。

【0124】<製造例2:アクリル樹脂組成物(B)の製造>冷却器付き重合容器内にイオン交換水250部、スルホコハク酸のエステルソーダ塩2部、ソジウムホル

ムアルデヒドスルホキシレート0.4部を加え、その後15分保持し、窒素雰囲気下80℃で撹拌を行いながら、以下に示す原料(ニ)〔硬質重合体(a-2)用原料〕を、水に対する単量体混合物の増加率10%/時間で連続的に添加した。その後1時間保持して重合を行い、ゴム含有重合体(A-1)のラテックスを得た。ゴム含有重合体(A-1)の粒子径は0.28μmであった。

【0121】このゴム含有重合体(A-1)のラテックスを、目開き50μmのフィルターで濾過し、次いで、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗し、乾燥してゴム含有重合体(A-1)を得た。

【0122】

ムアルデヒドスルホキシレート0.05部を仕込み、窒素下で撹拌後、MMA1.6部、BA8部、1,3BD0.4部、AMA0.1部およびクメンハイドロパーオキシaid0.04部からなる混合物を仕込んだ。70℃に昇温後、60分間反応を継続させ最内層重合体(B-a)の重合を完結した。続いて、架橋弾性重合体(B-b)を形成する為のMMA1.5部、BA22.5部、1,3BD1.0部、AMA0.25部およびクメンハイ

ドロパーオキシド0.05部からなる混合物を60分間で添加し、重合して、最内層重合体(B-a)と架橋弾性重合体(B-b)からなる2層架橋ゴム弾性体を得た。

【0125】続いて、この2層架橋ゴム弾性体の存在下に、MMA5部、BA5部およびAMA0.1部の混合物を反応させて、中間層(B-d)を形成し、最後に、MMA52.25部とBA2.75部からなる混合物を反応させて最外層重合体(B-c)を形成し、多層構造重合体のラテックスを得た。

MA	10部
MMA	60部
HEMA	30部
n-OM	0.15部
LPO	0.5部
メチルメタクリレート／メタクリル酸塩／	
メタクリル酸エチルスルホン酸塩の共重合体	0.05部
硫酸ナトリウム	0.5部
イオン交換水	250部

【0129】容器内を十分に窒素ガスで置換し、その後攪拌しながら75℃まで加熱し、窒素ガス気流中で重合を進めた。2時間後に90℃に昇温してさらに45分保持して重合を完了した。得られた重合体ビーズを、脱水、乾燥して水酸基を有する重合体(D)-1を得た。この重合体(D)-1の固有粘度は、0.069L/g、ガラス転移温度は77℃であった。この水酸基を有する重合体(D)-1 10部を艶消し剤として、製造

MA	1部
MMA	79部
HEMA	20部
n-OM	0.14部
LPO	0.5部
メチルメタクリレート／メタクリル酸塩／	
メタクリル酸エチルスルホン酸塩の共重合体	0.05部
硫酸ナトリウム	0.5部
イオン交換水	250部

【0132】容器内を十分に窒素ガスで置換し、その後攪拌しながら75℃まで加熱し、窒素ガス気流中で重合を進めた。2時間後に90℃に昇温してさらに45分保持して重合を完了した。得られた重合体ビーズを、脱水、乾燥して水酸基を有する重合体(D)-2を得た。この重合体(D)-2の固有粘度は、0.076L/g、

MA	1部
MMA	89部
HEMA	10部
n-OM	0.11部
LPO	0.5部
メチルメタクリレート／メタクリル酸塩／	
メタクリル酸エチルスルホン酸塩の共重合体	0.05部
硫酸ナトリウム	0.5部

【0126】この多層構造重合体の粒子径は0.12μmであった。得られた重合体ラテックスを、目開き75μmのフィルターで濾過した後、重合体100部に対して5部の酢酸カルシウムを用いて塩析し、洗浄し、乾燥してアクリル樹脂組成物(B)を得た。

【0127】＜製造例3：アクリル樹脂組成物(C)の製造＞攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等の付いた反応容器に、次の混合物を仕込んだ。

【0128】

MA	10部
MMA	60部
HEMA	30部
n-OM	0.15部
LPO	0.5部
メチルメタクリレート／メタクリル酸塩／	
メタクリル酸エチルスルホン酸塩の共重合体	0.05部
硫酸ナトリウム	0.5部
イオン交換水	250部

例1で得たアクリル樹脂組成物(A)100部、または、製造例2で得たアクリル樹脂組成物(B)100部に混合することによって、2種のアクリル樹脂組成物(C)を得た。

【0130】＜製造例4：水酸基を有する重合体(D)-2の製造＞攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等の付いた反応容器に、次の混合物を仕込んだ。

【0131】

MA	1部
MMA	79部
HEMA	20部
n-OM	0.14部
LPO	0.5部
メチルメタクリレート／メタクリル酸塩／	
メタクリル酸エチルスルホン酸塩の共重合体	0.05部
硫酸ナトリウム	0.5部
イオン交換水	250部

g、ガラス転移温度は93℃であった。

【0133】＜製造例5：水酸基を有する重合体(D)-3の製造＞攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等の付いた反応容器に、次の混合物を仕込んだ。

【0134】

## イオン交換水

【0135】容器内を十分に窒素ガスで置換し、その後攪拌しながら75℃まで加熱し、窒素ガス気流中で重合を進めた。2時間後に90℃に昇温してさらに45分保持して重合を完了した。得られた重合体ビーズを、脱水、乾燥して水酸基を有する重合体(D)-3を得た。この重合体(D)-3の固有粘度は、0.09 L/g、

ST	20部
MMA	60部
HEMA	20部
n-OM	0.1部
LPO	0.5部
メチルメタクリレート/メタクリル酸塩/	
メタクリル酸エチルスルホン酸塩の共重合体	0.05部
硫酸ナトリウム	0.5部
イオン交換水	250部

【0138】容器内を十分に窒素ガスで置換し、その後攪拌しながら75℃まで加熱し、窒素ガス気流中で重合を進めた。2時間後に90℃に昇温してさらに45分保持して重合を完了した。得られた重合体ビーズを、脱水、乾燥して水酸基を有する重合体(E)を得た。この重合体(E)の固有粘度は、0.11 L/g、ガラス転

MA	20部
MMA	60部
HEMA	20部
n-OM	0.08部
LPO	0.5部
メチルメタクリレート/メタクリル酸塩/	
メタクリル酸エチルスルホン酸塩の共重合体	0.05部
硫酸ナトリウム	0.5部
イオン交換水	250部

【0141】容器内を十分に窒素ガスで置換し、その後攪拌しながら75℃まで加熱し、窒素ガス気流中で重合を進めた。2時間後に90℃に昇温してさらに45分保持して重合を完了した。得られた重合体ビーズを、脱水、乾燥して水酸基を有する重合体(D)-4を得た。この重合体(D)-4の固有粘度は、0.11 L/g、

MA	1部
MMA	69部
HEMA	30部
n-OM	0.15部
LPO	0.5部
メチルメタクリレート/メタクリル酸塩/	
メタクリル酸エチルスルホン酸塩の共重合体	0.05部
硫酸ナトリウム	0.5部
イオン交換水	250部

【0144】容器内を十分に窒素ガスで置換し、その後攪拌しながら75℃まで加熱し、窒素ガス気流中で重合を進めた。2時間後に90℃に昇温してさらに45分保持して重合を完了した。得られた重合体ビーズを、脱

## 250部

ガラス転移温度は98℃であった。

【0136】<製造例6：水酸基を有する重合体(E)の製造>攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等の付いた反応容器に、次の混合物を仕込んだ。

【0137】

20部
60部
20部
0.1部
0.5部

移温度は93℃であった。

【0139】<製造例7：水酸基を有する重合体(D)-4の製造>攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等の付いた反応容器に、次の混合物を仕込んだ。

【0140】

20部
60部
20部
0.08部
0.5部

ガラス転移温度は71℃であった。

【0142】<製造例8：水酸基を有する重合体(D)-5の製造>攪拌機、還流冷却器、窒素ガス導入口等の付いた反応容器に、次の混合物を仕込んだ。

【0143】

1部
69部
30部
0.15部
0.5部

水、乾燥して水酸基を有する重合体(D)-5を得た。この重合体(D)-5の固有粘度は、0.072 L/g、ガラス転移温度は87℃であった。

【0145】<製造例9：熱可塑性重合体(F)の製造



>反応容器に窒素置換したイオン交換水200部を仕込み、乳化剤オレイン酸カリウム1部、過硫酸カリウム0.3部を仕込んだ。続いてMMA40部、BA10部、nOM0.005部を仕込み、窒素雰囲気下65℃にて3時間攪拌し、重合を完結させた。引き続き、MMA48部およびBA2部からなる単量体混合物を2時間にわたり滴下し、滴下終了後2時間保持し、重合を完結させた。得られたラテックスを0.25%硫酸水溶液に添加し、重合体を酸凝析し、その後脱水、水洗、乾燥し、粉体状態で重合体を回収した。得られた共重合体〔熱可塑性重合体(F)〕の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.38 L/gであった。

【0146】<実施例1>製造例1のアクリル樹脂組成物(A)100部、製造例9の熱可塑性重合体(F)1部、紫外線吸収剤であるチヌビン1577(チバガイギー社製)1部、ホスファイト系抗酸化剤であるPEP8F(旭電化(株)製)0.6部をヘンシェルミキサーを用いて混合した。次いで、40mmφのスクリュウ型2軸押出機(L/D=26)を用いて、シリンダー温度200℃~260℃、ダイ温度250℃の条件下で熔融混練し、ペレット化して、フィルム用組成物のペレットを得た。

【0147】このペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mmTダイを取り付け、400メッシュのスクリーンメッシュを設けた40mmφのノンベントスクリュウ型押出機(L/D=26)を用いて、シリンダー温度200℃~240℃、Tダイ温度250℃の条件下で、Tダイを介して熔融押出を行なった。押出した樹脂は、75℃に温調した冷却用の鏡面ロール(クロムメッキ加工した表面粗度が0.2Sのロール)と、平均粒度40μmの砂を50部含有したシリコンゴムロールとで挟み込んで、厚さ200μmのアクリル樹脂フィルムを製膜した。

【0148】更に、このアクリル樹脂フィルムの鏡面ロールに接していた面に、グラビア印刷加工を施した。次いで、このフィルムを140℃で1分間加熱し、真空引き機能を持つ金型で真空成形を行った。成形加工したフィルムを金型に配した状態で、ABS樹脂(三菱レイヨン製、商品名ダイヤベットABSバルクサムTM20)をフィルムの印刷面側に射出成形し、積層成形品を得た。

【0149】<実施例2>アクリル樹脂組成物(A)100部の代わりに、製造例2のアクリル樹脂組成物(B)100部を用いたこと以外は実施例1と同様に実施した。

【0150】<実施例3>アクリル樹脂組成物(A)100部に対して、さらに製造例3の水酸基を有する重合体(D)-1を10部加えたこと〔すなわち製造例3の一方のアクリル樹脂組成物(C)を用いたこと〕以外は、実施例1と同様に実施した。

【0151】<実施例4>アクリル樹脂組成物(B)100部に対して、さらに製造例3の水酸基を有する重合体(D)-1を10部加えたこと〔すなわち製造例3のもう一方のアクリル樹脂組成物(C)を用いたこと〕以外は、実施例2と同様に実施した。

【0152】<実施例5>冷却用の鏡面ロールの温度を50℃にしたこと以外は実施例4と同様に実施した。

【0153】<実施例6>艶消し剤として、水酸基を有する重合体(D)-1 10部の代わりに、平均粒径が約2μmのPMMA架橋粒子(MR-2G、綜研化学社製)10部を用いたこと以外は実施例3と同様に実施した。

【0154】<実施例7>艶消し剤として、水酸基を有する重合体(D)-1 10部の代わりに、平均粒径が約2μmのPMMA架橋粒子(MR-2G、綜研化学社製)10部を用いたこと以外は実施例4と同様に実施した。

【0155】<実施例8>砂入りシリコンゴムロールの代わりに、シボ付きロールを用いたこと以外は実施例3と同様に実施した。

【0156】<実施例9>熱可塑性樹脂(A-2)として、MMA/MA共重合体(MMA/MA=99/1、還元粘度0.06 L/g)77部の代わりに、MMA/BA共重合体(MMA/BA=80/20、還元粘度0.08 L/g)77部を用いてアクリル樹脂組成物(A)を調製し、このアクリル樹脂組成物(A)を用いたこと以外は実施例3と同様に実施した。

【0157】<実施例10>熱可塑性樹脂(A-2)として、MMA/MA共重合体(MMA/MA=99/1、還元粘度0.06 L/g)77部の代わりに、MMA/αM-ST/CHMI共重合体(MMA/αM-ST/CHMI=85/5/10、還元粘度0.06 L/g)77部を用いてアクリル樹脂組成物(A)を調製し、このアクリル樹脂組成物(A)を用いたこと以外は実施例3と同様に実施した。

【0158】<実施例11>艶消し剤として、製造例3の水酸基を有する重合体(D)-1 10部の代わりに、製造例4の水酸基を有する重合体(D)-2 10部を用いたこと以外は実施例3と同様に実施した。

【0159】<実施例12>艶消し剤として、製造例3の水酸基を有する重合体(D)-1 10部の代わりに、製造例5の水酸基を有する重合体(D)-3 10部を用いたこと以外は実施例3と同様に実施した。

【0160】<実施例13>艶消し剤として、製造例3の水酸基を有する重合体(D)-1 10部の代わりに、製造例6の水酸基を有する重合体(E) 10部を用いたこと以外は実施例3と同様に実施した。

【0161】<実施例14>艶消し剤として、製造例3の水酸基を有する重合体(D)-1 10部の代わりに、製造例7の水酸基を有する重合体(D)-4 10

部を用いたこと以外は実施例3と同様に実施した。

【0162】＜実施例15＞PEP8Fを用いなかったこと以外は、実施例14と同様に実施した。

【0163】＜実施例16＞PEP8Fを用いなかったこと以外は、実施例4と同様に実施した。

【0164】＜実施例17＞艶消し剤として、製造例3の水酸基を有する重合体(D)-1 10部の代わりに、製造例8の水酸基を有する重合体(D)-5 10部を用いたこと以外は実施例3と同様に実施した。

【0165】＜比較例1～4＞砂入りシリコンゴムロ

ールは使用せず、鏡面ロールのみを用いて製膜したこと以外は実施例1～4とそれぞれ同様にして、フィルムを作製し、印刷、積層成形を行なった。比較例1～4では、得られたフィルムの表裏の60°表面光沢度差は5%未満であった。

【0166】＜評価＞実施例および比較例の評価結果を下記表1に示す。

【0167】

【表1】

	アクリル樹脂・ベレット		フィルム評価結果				積層成形品評価結果		艶戻り性評価
	ゲル含有率 (%)	熱変形 温度 (℃)	鏡面ロール側 表面光沢度 (%)	鏡面ロール裏側 表面光沢度 (%)	表面光 沢度差 (%)	印刷抜け 割合 (個/m <sup>2</sup> )	表面光沢度 (%)	耐薬品性	
実施例1	22	101	153	20	133	0.2	82	◎	74
実施例2	60	80	153	15	138	0.1	113	◎	105
実施例3	20	98	20	7	13	5	15	×	6
実施例4	55	81	28	8	20	4	27	×	19
実施例5	55	81	18	12	6	16	33	×	22
実施例6	29	101	42	13	29	6	42	◎	39
実施例7	64	82	45	11	34	5	54	◎	43
実施例8	20	98	26	6	20	4	14	×	6
実施例9(*1)	20	67	33	6	27	2	44	×	33
実施例10	20	110	18	8	8	16	12	△	6
実施例11	20	99	24	7	17	5	16	○	7
実施例12	20	100	46	7	39	2	23	◎	13
実施例13	20	100	31	7	24	3	19	◎	9
実施例14	20	97	26	7	19	4	18	×	7
実施例15	20	97	53	7	46	2	35	×	28
実施例16	55	81	43	9	34	2	46	×	35
実施例17	20	99	22	7	15	4	16	△	7
比較例1	22	101	152	150	2	0.4	151	◎	151
比較例2	60	80	148	146	2	0.2	153	◎	152
比較例3	20	98	10	8	2	32	16	×	6
比較例4	55	81	16	14	2	65	33	×	20

\*1) 製膜中にフィルムが時々鏡面ロールにとられることがあった

【0168】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、良好な艶消し外観を有し、かつ印刷を施した際の印刷抜けが少ないなど良好な印刷性を有するアクリル樹脂フィルム、およびその製造方法、ならびにこのフィルムを表

面に有する積層体を提供することができる。また、特定のガラス転移温度を有する艶消し剤を用いることで、車輛内装用途に適用可能な積層体を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テコード(参考)
C 08 J 5/18	C E Y	C 08 J 5/18	C E Y 4 J 0 2 6
C 08 L 33/06		C 08 L 33/06	
33/14		33/14	
51/00		51/00	
// B 2 9 K 33:00		B 2 9 K 33:00	
B 2 9 L 7:00		B 2 9 L 7:00	

(72)発明者 中川 和彦

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三  
菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

Fターム(参考) 3D023 BA01 BB01 BD00 BE04  
4F071 AA33 AA77 AF30 AF32 AH19  
BA01 BB04 BB06 BC01  
4F100 AK25A AK74 AL01A AL04A  
AL05A AT00B BA02 BA07  
CA30A GB90 HB00 HB31A  
JA04A JK07A JN21A YY00A  
4F207 AA21 AE10 AG01 KA01 KA17  
KK65  
4J002 BG05X BG073 BN12W GK03  
4J026 AA45 AC09 BA27 BB01 DB04  
GA01 GA02 GA08